

MENU

SEARCH

INDEX

JAPANESE

LEGAL
STATUS

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-144409

(43)Date of publication of application : 06.06.1989

(51)Int.Cl.

C08F293/00

C08F214/22

C08F220/56

C08F226/06

// (C08F293/00)

C08F220:56)

(C08F293/00)

C08F226:06)

(21)Application number : 83-226710

(71)Applicant : PENNWALT CORP

(22)Date of filing : 12.09.1988

(72)Inventor : NELLIS ROBINSON DONALD
STEVENSON HUMPHREY JR
JAMES

(30)Priority

Priority number : 87 98422 Priority date : 18.09.1987 Priority country : US

(54) HYDROPHILIC SEQUENCE COPOLYMER OF VINYLIDENE FLUORIDE AND N-ALKYLACRYLAMIDE AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the copolymer having high water-permeability, useful as filter membranes, etc., by polymerizing vinylidene fluoride in an aqueous emulsion using a free radical initiator, and further polymerizing the resulting latex by adding N-substituted acrylamide, etc., and methacrylate.

CONSTITUTION: The objective copolymer is obtained by polymerizing vinylidene fluoride in an aqueous emulsion in the presence of a free radical initiator to obtain a vinylidene fluoride polymer latex, adding 1-30 wt.%, based on total weight of the added free radical initiator and the copolymer, of an amide having unsaturated terminal group such as N-lower alkyl acrylamide, N,N-di-lower alkyl acrylamide and 1-vinyl-2-pyrrolidinone and 0-29 wt.%, based on total weight of the added free radical initiator and the copolymer, of a lower alkyl methacrylate to 70-99 wt.% of the latex thus obtained, and polymerizing in the presence of the vinylidene fluoride polymer latex.

⑫ 公開特許公報(A) 平1-144409

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 F 293/00
214/22
220/56

識別記号

MRC
MKM
MNC

庁内整理番号

7731-4 J
7602-4 J
8620-4 J ※

⑭ 公開 平成1年(1989)6月6日

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全10頁)

⑮ 発明の名称 非化ビニリデンとN-アルキルアクリルアミドとの親水性序列コポリマー及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-226710

⑰ 出 願 昭63(1988)9月12日

優先権主張 ⑱ 1987年9月18日 ⑲ 米国(US) ⑳ 098422

㉑ 発 明 者 ドナルド・ネリス・ロ 米国ペンシルベニア州カレッジビル、コロニアル・アベニュー316

㉒ 出 願 人 ペンウォルト・コーポレーション 米国19102 ペンシルベニア州フィラデルフィア、スリー・パークウェイ(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 非化ビニリデンとN-アルキルアクリルアミドとの親水性序列コポリマー及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 予備形成された非化ビニリデンポリマー約70～99重量%を、N-低級アルキルアクリルアミド、NN-ジ低級アルキルアクリルアミド及び1-ビニル-2-ピロリジノンより成る群から選択される少なくとも1種の末端不飽和含有アミド約1～30重量%並びにメタクリル酸低級アルキル0～約29重量%と反応させて成る親水性序列コポリマー。

(2) 約1～20重量%のアミドポリマー単位及び約80～99重量%の非化ビニリデンポリマー単位を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のコポリマー。

(3) 約70～90重量%の非化ビニリデンポリマ

ー単位、約5～15重量%のアミドポリマー単位及び約5～15重量%のメタクリル酸低級アルキルポリマー単位を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のコポリマー。

(4) 円筒形の形にある特許請求の範囲第2項記載のコポリマー。

(5) 円筒形の形にある特許請求の範囲第3項記載のコポリマー。

(6) 約80～90重量%の非化ビニリデンホモポリマー単位及び約10～20重量%のNN-ジメチルアクリルアミドポリマー単位を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のコポリマー。

(7) 非化ビニリデンポリマーが非化ビニリデンのホモポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のコポリマー。

(8) 非化ビニリデンと末端不飽和含有アミドとの親水性序列コポリマーの製造方法であって、

A) 遊離基開始剤の存在下で非化ビニリデンを水性エマルション中で重合させて非化ビニリデンポ

リマーラテックスを形成させ、

B) 次いでこのラテックスに、

・追加の遊離基開始剤

並びに

・コポリマーの総重量を基として約1〜30重量%の、N-低級アルキルアクリルアミド、NN-ジ低級アルキルアクリルアミド及びN-ビニルピロリジノンより成る群から選択される少なくとも1種の末端不飽和含有アミドを含むモノマー

を添加し、

そして

C) 前記モノマーを前記ラテックスの存在下で、弗化ビニリデンとモノマーとのコポリマーラテックスを形成するように重合させる

ことから成る前記製造方法。

(9) 前記弗化ビニリデンがこれと共重合した前記アミド及びメタクリル酸低級アルキルの両方を有するように、前記モノマーにコポリマーの総重量を基として約20重量%までのメタクリル酸低級アル

・コポリマーの総重量を基として約1〜20%の、N-低級アルキルアクリルアミド、NN-ジ低級アルキルアクリルアミド及びN-ビニルピロリジノンより成る群から選択される少なくとも1種の末端不飽和含有アミド

並びに

・遊離基開始剤

を迅速に添加し、

そして

B) 前記ラテックスの存在下で前記アミドを、前記弗化ビニリデンと前記アミドのとのコポリマーが形成するように重合させる

ことを特徴とする前記製造方法。

(15) アミドがNN-ジメチルアクリルアミドであることを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、一般的には弗化ビニリデンの親水

ルキルを含有させることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

(10) ポリマーの重量を基として約1〜20重量%のアミドを添加することを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

(11) 約5〜15重量%の前記アミド及び約5〜15重量%の前記メタクリル酸低級アルキルを添加することを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

(12) 運搬移動剤及び弗素系界面活性剤を存在させることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

(13) 約60〜95℃の温度且つ1.46〜69.0 atm (約200〜1000 psig) の圧力において実施されることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

(14) 弗化ビニリデンと末端不飽和含有アミドとの親水性序列コポリマーの製造方法であって、

A) 予備形成された弗化ビニリデンホモポリマーラテックスに、

性コポリマーに関し、より特定のには弗化ビニリデンとN-アルキルアクリルアミド又は1-ビニル-2-ピロリジノンと随意としてのメタクリル酸アルキルとの親水性序列コポリマーの製造に関する。このポリマーは、伊過膜、被膜、フィルム及び繊維を形成せしめるのに有用である。

[従来の技術]

ポリ弗化ビニリデンのようなフルオルカーボンポリマーは、化学的及び生物的作用に対して耐性がある。しかしながら、これらは疎水性であり、そのため伊過膜の形成における有用性が限定される。水性溶液を伊過する場合、液体を迅速に通過させるためには、親水性の膜が望ましい。疎水性のポリマーはまた、多くのポリマー添加剤及び他のポリマーに対して不適合性でもある。

米国特許第4,340,482号には、親水性の膜を提供するためにこのようなポリマーを改質することが開示されている。この方法においては、アミノ酸のような親水性試薬がグラフト結合するための活性部分を提供するために、予備形成された

ポリマーの表面が塩基で処理される。例えば、予備形成されたポリ弗化ビニリデンの微孔質膜の表面上にグリシンをグリシネートの形でグラフト結合させるために、グリシンと水酸化ナトリウムと水との混合物が用いられる。

本発明は、ポリマーが表面だけでなくそれ自体親水性にされたポリ弗化ビニリデンを提供するものである。このポリマーは、その優れた物理的及び化学的耐性を保持する。

【発明の概要】

本発明に従えば、予備形成された弗化ビニリデンポリマー約70〜99重量%を、N-低級アルキルアクリルアミド、N-N-ジ低級アルキルアクリルアミド及び1-ビニル-2-ピロリジノンより成る群から選択される少なくとも1種の末端不飽和含有アミド約1〜30重量%並びにメタクリル酸低級アルキル0〜約29重量%と反応させて成る親水性序列コポリマーが提供される。

また、弗化ビニリデンと末端不飽和含有アミドとの親水性序列コポリマーの製造方法であって、

で重合させて前記弗化ビニリデンと該モノマーとのコポリマーラテックスを形成させる

ことから成る前記製造方法も提供される。

【発明の具体的な説明】

本発明のコポリマーは弗化ビニリデンポリマーを基とし、これは構造的に安定であり且つ化学的に不活性であり、従って薄い微孔質透過膜を形成せしめるのに有用である。しかしながら、弗化ビニリデンホモポリマーにおいては、水透過性が低い。このようなポリマーをある種の親水性の末端不飽和含有アミドと反応させることによって、親水性のコポリマーが提供される。このようなコポリマーから形成される限外透過膜は、非常に高い水透過性を有する。また、このコポリマーは、他のポリマーと無機酸化物のような高い表面エネルギーを有するポリマー添加剤との両方に対して、より適合性でもある。前記アミドとメタクリル酸低級アルキルとの混合物を弗化ビニリデンポリマーと反応させると、アミドのコポリマーよりは親水性が低いしかし、驚くべきことに、より

A)遊離基開始剤の存在下で弗化ビニリデンを水性エマルジョン中で重合させて弗化ビニリデンポリマーラテックスを形成させ、

B)次いでこのラテックスに、

・追加の遊離基開始剤

並びに

・コポリマーの総重量を基として約1〜30%の、

・N-低級アルキルアクリルアミド、N-N-ジ低級アルキルアクリルアミド及び1-ビニル-2-ピロリジノンより成る群から選択される少なくとも1種の末端不飽和含有アミド

と

・コポリマーの総重量を基として0〜約29重量%のメタクリル酸低級アルキルとを含有するモノマー

を添加し、

そして

C)乳化させたモノマーを前記ラテックスの存在下

良好な水透過性及びより良好な溶質保持性を有するターポリマーが提供される。

本発明のコポリマーは、予備形成された弗化ビニリデンポリマーラテックスを遊離基開始剤の存在下で、得られる親水性コポリマーが弗化ビニリデンポリマーに化学結合された重合アミド（又はアミド及びメタクリレート）を有するようにして、末端不飽和含有親水性アミドモノマーと反応させた序列ポリマーである。

本明細書において簡潔にするために用いられる用語「弗化ビニリデンポリマー」の意味には、通常固体の高分子量のホモポリマー及び他のフルオールカーボンモノマーとのコポリマーが含まれる。このようなコポリマーには、テトラフルオールエチレン、トリフルオールエチレン、クロロトリフルオールエチレン、ヘキサフルオールプロペン、弗化ビニル及びペンタフルオールプロペンより成る群から選択される少なくとも1種のモノマーと共重合された少なくとも50モル%の弗化ビニリデンを含有するものが包含される（例えば、英国特許

第827308号に開示されたような、少なくとも約70～99モル%までの弗化ビニリデンとそれに対応して1～30%のテトラフルオールエチレンとから成るコポリマー；約70～99%の弗化ビニリデンと1～30%のヘキサフルオロプロペンとから成るコポリマー（例えば、米国特許第3,178,399号を参照されたい）；並びに約70～99モル%の弗化ビニリデンと1～30モル%のトリフルオールエチレンとから成るコポリマー。また、米国特許第2,968,649号に記載されたような弗化ビニリデンとヘキサフルオロプロペンとテトラフルオールエチレンとのターポリマー及び弗化ビニリデンとトリフルオールエチレンとテトラフルオールエチレンとのターポリマーも、本発明において実施される序列コポリマーの製造において予備形成ポリマーとして用いることのできる類の弗化ビニリデンコポリマーを代表する。

このような弗化ビニリデンポリマーの好適な製造方法は、例えば米国特許第4,360,652号及び同第4,569,978号に記載されているよう

に、当該術分野において公知である。これらの方法においては、攪拌機及び熱調節手段を備えた反応器に、該方法において用いられるモノマーの総量を基として約0.01～0.5重量%の非酸素系界面活性剤、モノマーを基として約0.03～0.30重量%の長鎖醇和ワックス又はオイル（ポリマーが反応器の表面に付着するのを防止するためのもの）及び脱イオン水を装入する。この装入物を加熱（110℃）し且つ攪拌（50～72rpm）することによって脱酸素し、攪拌せずにガス抜きし、所望の反応温度（60～95℃、好ましくは75℃）にする。該方法において用いられるモノマーの総量を基として約0.1～8重量%の2-プロパノール又はCCl₄Fのような連鎖移動剤を添加し、モノマー（弗化ビニリデン及び任意のコモノマー）を添加することによって反応器を約1.46～69.0 atm（約2.00～100.0 psig）、好ましくは4.42～58.8 atm（65.0～85.0 psig）に加圧する。界面活性剤を用いて水中に乳化させたペルオキシジニソプロピルのような遊離

基開始剤を添加することによって重合を開始させる。その後、モノマー、開始剤及び随意としての追加の連鎖移動剤を、所望の量のモノマーが重合して弗化ビニリデンポリマーラテックスを形成するまで、重合サイクルの期間に渡って反応器に段階的に又は連続的に添加する。

本発明において使用するのに適した末端不飽和含有親水性アミドモノマーには、N-ビニルピロリジノン及び窒素原子上の水素の一方又は両方が低級アルキル（C₁～C₄）基で置換されたN-アルキルアクリルアミドが含まれる。このようなアクリルアミドの例には、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN,N-ジエチルアクリルアミドがある。アクリルアミド自体も親水性を高めることが予測されるが、しかしこれは弗化ビニリデンポリマーと効率よく反応しない。

本発明の序列コポリマーはまた、メタクリル酸

低級アルキル（C₁～C₄）、例えばメタクリル酸メチルを含有することもできる。このメタクリレートは、たとえメタクリレート含有ポリマーの親水性が低くても、改善された溶質保持性及び水透過性を有する膜を提供する。

かなりの親水性を提供するためには、少なくとも約1%のアミドが必要である。本発明の方法によって、約30重量%までのアミドを含有する序列コポリマーを製造することができる。コポリマーを伊透膜の形成に用いる場合には、アミドの量が約20%より多いとこのようなポリマーから製造される膜が不透水性になるので、より少ない量のアミドを使用すべきである。従って、伊透膜に適した組成物は、約1～20重量%のアミドを含有し、残部は弗化ビニリデンポリマー及び随意としての約29重量%までの量のメタクリル酸アルキルであるべきである。膜用の好ましいメタクリル酸アルキル含有ポリマーは、約70～90重量%の弗化ビニリデンポリマー単位、約5～15重量%のアミドポリマー単位及び約5～15重量%

のメタクリル酸アルキルポリマー単位を含む。

与えられた百分率は全て、序列ポリマーの総重量を基とする。

アミド（又はアミド及びメタクリレート）は、弗化ビニリデンポリマーラテックスの形成後に添加する。末端不飽和含有アミド及び用いる場合のアクリレートは、重合の終了時に、好ましくは反応器への弗化ビニリデンの供給が完了した直後で且つ反応器中の圧力が低下する前に、反応器中の弗化ビニリデンコポリマーラテックスに添加するのが望ましいが、これは不可欠なことではない。これは、より便利であるばかりでなく、弗化ビニリデンポリマーと添加されたモノマーとの間の反応量を最大にもする。

また、アミドを単独で添加する場合、アミドホモポリマーの量を最少にするためには、最大の「共重合効率」（例えば、弗化ビニリデンポリマーに化学結合したモノマー単位の百分率）を得るために全アミド装入物を迅速に反応器に添加するのが有利である。アミドモノマーの最速添加速

度は、重合工程の規模に応じて変化し、この速度は各場合について実験的に決定できる。例えば下記の7.57 g（2ガロン）反応器を用いた実施例においては、モノマー供給速度を101 g/分にするると共重合効率が9.8%であるのに対して、4.8及び3.6 g/分の速度においては共重合効率がそれぞれ8.3%及び8.7%のみだった。しかしながら、モノマー装入物がメタクリル酸アルキルをも含有する場合には、迅速な添加は共重合効率を増大させない。共重合効率に影響を及ぼす他のファクターは、連鎖移動剤の種類及び量並びに反応成分の比である。

アミドモノマーは水溶液として添加することができ、メタクリル酸アルキルは水性エマルジョンとして添加することができる。アミド及びメタクリレートの両方を使用する場合には、これらは水性エマルジョンとして添加される。遊離基開始剤は、モノマー供給の間及び重合の間の両方において添加される。弗化ビニリデンの重合の際と同じ圧力、温度及び開始剤を使用することができる。

両方の重合の総反応時間は一般に1～8時間、好ましくは2～5時間の範囲である。ラテックスの固形分含有率は一般に約10～25重量%の範囲である。

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに例示するが、これら実施例は本発明を何ら限定しない。以下の実施例において、特に記載がない限り、部は重量部である。

例1

VF₂/DMA (85/15) 序列コポリマー

電動性のステンレス鋼製4枚羽根型攪拌機を備えた7.57 g（2ガロン）水平型反応器に、脱イオン水4400 ml、1重量%ペルフルオロオクタン酸アンモニウム界面活性剤水溶液100 ml及びパラフィンワックス4 gより成る初期装入物を入れた。この初期装入物を攪拌（72 rpm）しながら反応器のジャケット中に蒸気と水との混合物を使用して110℃に加熱し、次いで攪拌せずにガス抜きすることによって脱酸素した。次い

で攪拌機を72 rpmにおいて再始動させ、反応器を冷却して75℃にした。

この反応器に、5重量%水溶液状の2-プロパノール（107 g）をステンレス鋼製ボンベから2.36 atm（20 psig）の窒素圧で注入した。

この反応器に、5.54 atm（800 psig）における弗化ビニリデン（VF₂）を、デジタル式重量読み取り装置を備えた秤量計上に置かれた温められたボンベから、反応器の圧力が4.52 atm（65.0 psi）（VF₂、約450 g）に進ずるまで装入した。

この反応器に、非通気性攪拌機を用いて製造された、ペルオキシ二炭酸ジイソプロピル（IP₂）2重量%及び弗素系界面活性剤（ペルフルオロオクタン酸アンモニウム）0.15重量%を含有する冷却された開始剤水性エマルジョンを、約8 ml/分の速度で注入した。圧力低下によって示されるように、18分間の誘導期間の後に重合が開始した。重合の間、反応を維持するのに必要な速度（約2 ml/分）で開始剤エマルジョンを

供給し、圧力を45.2 atm (650 psig)に維持するために、反応器にVF₂を、前に装入した分を含めて合計約1022 gが供給されるまで連続供給した。これには1時間11分要した。次いでVF₂の供給を停止した。

次いでこの反応器に、40重量%NN-ジメチルアクリルアミド(DMA)水溶液450 gを、ステンレス製ポンプから52.0 atm (750 psig)の窒素圧を用いて36 g DMA/分の速度で5分間かけて迅速に装入した。この反応器に、DMA供給の間及びその後の3.0分間に、IPP開始剤エマルジョン(2重量%)を2 mL/分の速度で注入した。DMA供給ラインに脱イオン水35 mLを注入して残留DMAを反応器内に送り込んだ。圧力が54.8 atm (790 psig)に上昇した。最終VF₂/DMA比は、重量比で85/15、モル比で90/10だった。VF₂及びDMAの合計供給量は1202 gだった。IPPエマルジョンの総使用量は387 mL (IPP 7.7 g)だった。

(%)を次式のように計算した：

$$\text{効率} = \frac{\text{t/7-中のDMAの\%}-\text{フィルム抽出分の\%}}{\text{t/7-中のDMAの\%}} \times 100$$

水中に24時間浸漬する前後において計量することによって、フィルムの吸水度を測定した。

米国特許第4,384,047号の方法と同様の方法によって、限外伊過膜を製造した。電磁的に維持し108℃に加熱することによって、上記コポリマー20重量%、グリセリン5重量%及び硝酸トリエチル75重量%の溶液を調製した。透明で粘性のある溶液を、放置して気泡を消失させた後に、1.0 mm (40ミル)に設定されたガードナーナイフを用いて透明な3.05 cm × 3.05 cm (1.2インチ×1.2インチ)のガラス製プレート上で108℃において流延した。流延品をフードで覆われた区画に5分間放置し、次いで水道水浴中に15℃において4日間浸漬した。残留膜から凝集性の上層を分離し、打抜型を用いて直径90 mmの円形物に切り取った。この膜をアミコン(Amicon)社製のTCF-10型の細い通路を持

DMA供給の終了後に、反応器の操作を75℃において2時間続けた。圧力が52.7 atm (760 psig)に低下した。次いで操作を停止し、残留ガスを湿式氷冷トラップ及びカーボン塔から排気した。

生成物のラテックスを、チーズクロスを通して伊過し、計量した。重量4982 g、固形分含有率14.2%、pH 3.9だった。乾燥凝塊の重量は41 gであり、付着物は2 gだった。総ポリマー収量は749 g (収率62.3%)だった。平均重合速度は36 g/分/時間だった。

このラテックスは冷凍することによって凝集せず、そこで90℃のオーブン中のテフロンポリマーで裏当てされた皿中で一晚乾燥させた。得られたコポリマーの一部を180℃において圧縮成形して、透明な軟質フィルムを得た。このフィルムの一部を計量し、沸騰脱イオン水で抽出してポリDMAを除去した。この水抽出液を蒸発させ、残渣(ポリDMA)を乾燥させて計量した。抽出分(%)を計算した。次いで、DMA共重合効率

つ限外伊過系を用いて試験した。試験結果を表1に示す。

例2

VF₂/DMA (90/10) 系列コポリマー

合成法は、下記の点を除いて、例1に記載した方法と同様である：

- 1) モノマー比VF₂/DMAは重量比で90/10、モル比で93/7にした；
- 2) 連鎖移動剤は使用しなかった；
- 3) 工程1の終了後、工程2の前に3.2分間の反応減速期間をとった。

成分の種類及び比率については、VF₂ 913 g、19.5重量% DMA水性エマルジョン522 g及び2重量% IPPエマルジョン293 mLを使用した。圧力は46.6 ~ 7.8 atm (670 ~ 100 psi)の範囲だった。工程1 (VF₂重合)の後に反応器をガス抜きし、工程2 (DMA添加及び反応)の間、7.8 atm (100 psi)の窒素でガスシールした。総反応時間は2時間45分だった。伊過したラテックスの重量は5870

gであり、その固形含有率は12.8%だった。
凝塊9g及び付着物3gを含めた総ポリマー収量は762g(収率75%)だった。平均重合速度は53g/ℓ/時間だった。試験結果を表1に示す。

例3

VF₂/DMA(88/12)序列コポリマー

合成法は、下記の点を除いて、例1に記載した方法と同様である：

- 1) モノマー比VF₂/DMAは重量比で88/12、モル比で92/8にした；
- 2) 連鎖移動剤として、「イソトロン (ISOTRON) (登録商標名) -11」を使用した。

VF₂1062g、50%DMA水溶液286g及び2重量%IPPエマルジョン492mℓを使用した。圧力は53.7~31.6atm(775~450psi)の範囲だった。総反応時間は2時間20分だった。浮遊したラテックスの重量は5621gであり、その固形含有率は18.9%だった。総ポリマー収量は1136g(収率94

%)だった。平均重合速度は96g/ℓ/時間だった。試験結果を表1に示す。

例4

VF₂/DMA(80/20)序列コポリマー

合成法は、モノマー比VF₂/DMAを重量比で80/10、モル比で86/14にした点を除いて、例1に記載した方法と同様である。成分の種類及び比率については、5重量%2-プロパノール水溶液115g、VF₂957g、40重量%DMA水溶液597g及び2重量%IPPエマルジョン365mℓを使用した。圧力は45.2~53.7atm(650~775psig)の範囲だった。総反応時間は3時間50分だった。浮遊したラテックスの重量は530gであり、その固形含有率は13.9%だった。凝塊33g及び付着物3gを含めた総ポリマー収量は774g(収率64.7%)だった。平均重合速度は36g/ℓ/時間だった。試験結果を表1に示す。

表1
反応はVF₂/DMAコポリマー

例	1	2	3	4
モノマー 重量比 モル比	VF ₂ /DMA 85/15 90/10	VF ₂ /DMA 90/10 93/7	VF ₂ /DMA 88/12 92/8	VF ₂ /DMA 80/20 86/14
モノマー総速度 (g/分)	36	101	48	80
モノマー総時間 (分)	5	2	3	3
連鎖移動剤	IPA	なし	CCl ₄ F	IPA
濃度 (g/gモノマー)	4.5		76	48
圧力範囲 (atm) (psi)	54.8~45.2 (790~650)	46.6~7.3 (670~100)	53.7~31.6 (775~450)	45.2~53.7 (650~775)
総反応時間 (時間)	3:50	2:25	2:33	3:53
コポリマー収率 (%)	82	75	94	85
コポリマー総温度 (°C)	182	164	165	157
凝結熱 (J/g)	39	54	44	26
粘度 (%)	7.6	2.05	4.4	12.4
水抽出 (%)	1.95	0.18	2.1	1.8
DMA重合割合 (%)	87	98	83	91
凝結速度 (Kp)	--	--	20.0	--
凝結速度 (g/10分)	180	230	--	180
温度 (°C)	37	2	--	56
21.6%	--	--	1.76	--
N (%)	--	--	--	--
共重合したDMA (%)	--	--	12.4	--
膠の水抽出量 (20ml)				
水抽出 (mℓ/cm ² /分)	0.875	0.19	0.17	0.33
凝結量 (mℓ/cm ² /分)	0.56	0.079	0.09	0.26
0.1%モノマー・ストラン濃度 (20ml)				
抽出量 (mℓ/cm ² /分)	0.15	0.087	0.08	0.22
抽出率 (%)	95	>95	>95	>95

④工程15℃減速

例5

VF₂ / DMA / MMA (85 / 5 / 10) 序列ターポリマー

合成法は、3種類のモノマーを、比VF₂ / DMA / MMAを重量比で85 / 5 / 10、モル比で90 / 7 / 3にして使用した点を除いて、例1と同様である。VF₂ 1026g; 「イソトロン-11」(CFC1₁) 86g; DMA 60g、塩基洗浄MMA 120g及び「サーフロン・S115」弗素系界面活性剤0.4gを含有する水性エマルジョン400g;並びに2重量%IPPエマルジョン676mℓを使用した。圧力は61.9〜42.5 atm (895〜610 psi)の範囲だった。総反応時間は2時間13分だった。伊通したラテックスの重量は5531gであり、その固形分含有率は15.5%で、pHは3.0だった。総ポリマー収量は911g(収率76%)だった。平均重合速度は76g/ℓ/時間だった。試験結果を表2に示す。

例6

VF₂ / DMA / MMA (30 / 10 / 10) 序列ターポリマー

合成法は、モノマー比VF₂ / DMA / MMAを重量比で80 / 10 / 10、モル比で86 / 7 / 7にした点を除いて、例5と同様である。

VF₂ 958g; 「イソトロン-11」(CFC1₁) 86g; DMA 120g、塩基洗浄MMA 120g及び「サーフロン・S115」弗素系界面活性剤0.4gを含有する水性エマルジョン;並びに2重量%IPPエマルジョン385mℓを使用した。圧力は57.5〜44.9 atm (830〜645 psi)の範囲だった。総反応時間は2時間25分だった。伊通したラテックスの重量は5449gであり、その固形分含有率は15.2%で、pHは3だった。総ポリマー収量は901g(収率75%)だった。平均重合速度は71g/ℓ/時間だった。試験結果を表2に示す。

例7

VF₂ / DMA / MMA (70 / 10 / 20) 序列ターポリマー

例7

合成法は、3種類のモノマーを、比VF₂ / DMA / MMAを重量比で70 / 10 / 20、モル比で79 / 7 / 14にして使用した点を除いて、例1の方法と同様である。初めにVF₂ 699gを重合させ、30分間の反応停止を取った後に、水性アミド-アクリル系エマルジョン(MMA 33.3重量%、DMA 16.7重量%及び「サーフロン・S115」弗素系界面活性剤0.15重量%を含有する)600gを添加した。IPP開始剤エマルジョンの総使用量は459mℓ(IPP 9.2g)だった。圧力は46.2〜24.1 atm (665〜340 psi)の範囲だった。総反応時間は4時間21分だった。伊通したラテックスの重量は5998gであり、その固形分含有率は12.5重量%で、pHは4.0だった。凝塊26g及び付着物3gを含めた総ポリマー収量は776g(収率77.6%)だった。平均重合速度は35g/ℓ/時間だった。試験結果を表2に示す。

表 2
数値はVF₂/DMA/MA/MAターポリマー

例	5	6	7	8
モノマー				
重量比	VF ₂ /DMA/MA/MA/MA/MA	VF ₂ /DMA/MA/MA/MA/MA	VF ₂ /DMA/MA/MA/MA/MA	VF ₂
モル比	85/5/10 80/10/10 70/10/20 90/3/7 86/7/7 79/7/14			100%
モノマー-単位速度 (g/分)	90	60	25	-
モノマー-単位時間 (分)	2	4	120	-
重合時間	CC ₆ F ₇	CC ₆ F ₇	CC ₆ F ₇	-
重合温度 (°C)	71	72	72	-
圧力 (atm)	81.9~42.5 (85~100)	57.5~44.9 (80~100)	48.2~24.1 (65~340)	-
重合時間 (時間)	22	242	435	-
ターポリマー-収率 (%)	76	75	78	-
重合温度 (°C)	164	161	153	180
重合熱 (J/g)	41	32	21	51
吸水度 (%)	15	4.6	2.8	<0.1
水抽出率 (%)	0.9	0.9	0.15	<0.1
DMA共重合効率 (%)	82	91	98.5	-
重合温度 (Kp)	186	214	58.7 ^{max}	-
重合温度 (g/10分)	-	-	05 ^{max}	1.2
N (%)	0.92	1.90	1.9	-
共重合したDMA (%)	6.5	13.4	13.4	-
膜の水透過量 (20ml)				
初期値 (ml/cm ² /分)	1.3	1.8	0.25	0.083
最終値 (ml/cm ² /分)	0.50	0.73	0.125	0.058
0.1%ブルーデキストラン溶液 (2.35 atm (20 psi))				
透過量 (ml/cm ² /分)	0.43	0.34	0.15	0.058
保持率 (%)	95	95	>95	95

①*工業用純物質

例 9

VF₂/1-ビニル-2-ピロリジノン (VP)
(85/15) 序列コポリマー

合成法は、モノマー組成物 (VF₂/VP、重量比で85/15、モル比で91/9) を除いて、例1と同様である。

VF₂ 10.26g、5重量% 2-プロパノール水溶液 10.7g、40重量% VP水溶液 4.45g及び2重量% IPPエマルション 5.14mlを使用した。圧力は5.78~4.3.9 atm (83.5~63.0 psi) の範囲だった。総反応時間は3時間53分だった。伊通したラテックスの重量は3.727gであり、その固形分含有率は8.3%で、pHは3.2だった。総ポリマー収量は660g (収率55%) だった。平均重合速度は31g/ℓ/時間だった。試験結果を以下に示す。

コポリマー-溶解温度	166.170
	(二重ピーク)
融解熱 (J/g)	54
吸水度 (%)	0.15

熱水抽出率 (%)	0.19
VP共重合効率 (%)	98.7
溶解速度 (g/10分、160 °C、21.5Kp)	73
膜の水透過量 (2.35 atm (20 psi))	
初期値 (ml/cm ² /分)	0.28
最終値 (ml/cm ² /分)	0.17
0.1%ブルーデキストラン溶液 (2.35 atm (20 psi))	
透過量 (ml/cm ² /分)	0.15
保持率 (%)	80

【発明の効果】

本発明のポリマーは、表2に特性を示した対照例のポリホビニルピロリジノンホモポリマー (「KYMAR (登録商標) 461」樹脂) より高い水透過量をもたらす。本発明のポリマーは、巨大分子を依然として保持しながら、伊通膜に改善された水透過性を提供する。ポリマー全体に親水性のアミドが化学結合しているため、表面だけでなくポリマー全体の湿潤性が高められる。これは、その伊通

特性を改善するだけでなく、他のポリマー及び混合されるポリマー添加剤との適合性をも改善する。

代理人の氏名

倉内基弘



同

風間弘志



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

C 08 F 226/06
 //(C 08 F 293/00
 226:56)
 (C 08 F 293/00
 226:06)

MNL

8620-4J

⑥発明者

ジェイムズ・ステイ
 ブンソン・ハンフリ・
 ジュニア

米国ペンシルベニア州フィニクスビル、サウス・フォー
 ジ・マナー・ドライブ80